

PAT-NO: JP406172665A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06172665 A

TITLE: BINDER RESIN HAVING HIGH  
DIELECTRIC CONSTANT AND  
DISPERSION-TYPE EL ELEMENT PRODUCED  
BY USING THE BINDER  
RESIN

PUBN-DATE: June 21, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKEUCHI, YOJI

ISHIDA, OSAMU

OIWA, TSUNEMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI MAXELL LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04350970

APPL-DATE: December 5, 1992

INT-CL (IPC): C08L101/08, C09D201/00 , H05B033/20 ,  
H05B033/22

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject binder resin having high dielectric constant and adhesivity and useful for dispersion-type EL element, etc., by introducing functional groups such as a carboxylic acid (metal salt), a sulfonic acid metal salt, phosphoric acid ester group, etc., into a high-dielectric cyanoethylated binder resin.

CONSTITUTION: The objective high-dielectric binder resin having a dielectric constant of  $\geq 10$  is produced by adding an acrylic monomer having phosphoric acid ester group, an acrylic monomer having sulfonic acid ester group, etc., to a cyanoethylated high-dielectric binder resin (e.g. cyanoethylated pullulan), thereby reacting the monomer with OH groups existing in the cyanoethylated high-dielectric binder resin and introducing functional groups such as carboxylic acid (metal salt) group, metal sulfonate group and phosphoric acid ester group into the binder resin. The binder resin is mixed with a phosphorescent material, applied to a transparent electrode 2

formed on a glass  
plate 1 to form a luminescent layer 3, a dielectric layer 4  
containing the  
binder resin is formed on the luminescent layer, Al is metallized to  
the  
dielectric layer to form a back electrode 5 and the whole laminate  
is sealed  
with a glass plate 6 and a sealant 7 to obtain a dispersion-type EL  
element A.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(11)特許出願公開番号

特開平6-172665

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/08	L T B	7242-4 J		
C 0 9 D 201/00	P D E	7415-4 J		
H 0 5 B 33/20				
33/22				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-350970

(22)出願日 平成4年(1992)12月5日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 竹内 要二

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 石田 修

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 大岩 恒美

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

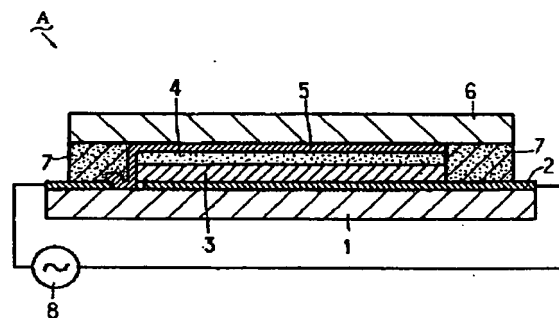
(74)代理人 弁理士 高岡 一春

(54)【発明の名称】 高誘電率結合剤樹脂およびこの高誘電率結合剤樹脂を用いた分散型EL素子

(57) 【要約】

【目的】 シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中に、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の官能基を含有させ、かつ誘電率を10以上にして分散型E1素子用として好適な接着性に優れた高誘電率結合剤樹脂を得、この高誘電率結合剤樹脂を分散型E1素子の発光層及び誘電層に用いて、分散型E1素子の耐久性を充分に向上させる。

【構成】 シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中に、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の官能基を含有させた誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂、及びこの高誘電率結合剤樹脂を、少なくとも一方が透明電極である一対の電極間に発光層及び誘電層を設けた分散型EL素子の発光層及び誘電層に用いた分散型EL素子



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中に、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の官能基を含有させた誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂

【請求項2】 シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂が、シアノエチル化アクリラン、シアノエチル化セルロース、シアノエチル化ヒドロキシセルロース、シアノエチル化サッカロース、シアノエチル化ポリビニルアルコール、シアノエチル化フェノキシ樹脂から選ばれるシアノエチル化高誘電率結合剤樹脂である請求項1記載の高誘電率結合剤樹脂

【請求項3】 少なくとも一方が透明電極である一対の電極間に、発光層および誘電層を設けた分散型EL素子において、シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中に、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の官能基を含有させた誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂を、発光層および誘電層に用いたことを特徴とする分散型EL素子

【請求項4】 シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂が、シアノエチル化アクリラン、シアノエチル化セルロース、シアノエチル化ヒドロキシセルロース、シアノエチル化サッカロース、シアノエチル化ポリビニルアルコール、シアノエチル化フェノキシ樹脂から選ばれるシアノエチル化高誘電率結合剤樹脂である請求項3記載の分散型EL素子

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は高誘電率結合剤樹脂およびこの高誘電率結合剤樹脂を用いた分散型EL素子に関し、さらに詳しくは、分散型EL素子用として好適な接着性に優れた高誘電率結合剤樹脂およびこの高誘電率結合剤樹脂を用いた耐久性に優れた分散型EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】分散型EL素子の発光層や誘電層に使用される高誘電率結合剤樹脂は、通常、高誘電率化を可能とするシアノエチル基を有する結合剤樹脂が用いられており、たとえば、シアノエチル化セルロース、シアノエチル化アクリラン、シアノエチル化ポリビニルアルコールなどが従来から使用されている。（特開昭56-69796号、特開昭59-194394号、特開昭63-51092号）

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、これら従来のシアノエチル基を有する高誘電率結合剤樹脂を分散型EL素子の発光層や誘電層に用いるときは、シアノエチル基の透明電極および背面電極に対する接着性が極めて弱いため、発光層や誘電層の透明電極および背面電極に

対する接着性が悪く、接着性を改善するためこの種の高誘電率結合剤樹脂の接着性を左右する水酸基のシアノエチル化を少なくすると、誘電率が低下して分散型EL素子の輝度が低下してしまうという難点があり、高誘電率を維持しながら透明電極や背面電極に対する接着性を改善することができない。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】この発明はかかる現状に鑑み種々検討を行った結果なされたもので、従来から使用されているシアノエチル化アクリラン、シアノエチル化セルロース、シアノエチル化ヒドロキシセルロース、シアノエチル化サッカロース、シアノエチル化ポリビニルアルコール、シアノエチル化フェノキシ樹脂などのシアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中に、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステルから選ばれる少なくとも一種の官能基を含有させ、かつ誘電率を10以上にすることによって、この高誘電率結合剤樹脂を用いて得られる分散型EL素子の発光層や誘電層の高誘電率を維持しながら、透明電極および背面電極に対する接着性を十分に向上させ、分散型EL素子の輝度を低下させずに耐久性を十分に向上させたものである。

【0005】この発明において、シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中に含有させるカルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステル等の官能基は、水酸基より極性が強く、優れた接着性を有する。しかして、シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中にこれらの官能基を少なくとも一種含有させた高誘電率結合剤樹脂は、接着性に優れ、分散型EL素子の発光層や誘電層に使用すると、透明電極や背面電極に対する接着性が十分に向上される。

【0006】また、これらの官能基は、シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中の水酸基に比し、極性が強くて接着性に優れるため、その分だけシアノエチル基を多くすることができ、容易に誘電率を10以上にすることができる。

【0007】従って、シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中にこれらの官能基を少なくとも1種含有させた誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂を用いて、分散型EL素子の発光層および誘電層を形成すると、高誘電率が低下されることなく透明電極や背面電極に対する接着性が向上され、高輝度で耐久性に優れた分散型EL素子が得られる。

【0008】このような、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステル等の官能基は、シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂中に存在するOH基をリン酸エステル含有アクリルモノマー、スルホン酸エステル含有アクリルモノマー等と反応させてその分子中に導入される。

【0009】このようにして導入される官能基のシアノエチル化高誘電率結合剤樹脂における含有量は、10

3

以上の誘電率にして誘電率の低下を充分に防止し、接着性を充分に向上させるため、シアノエチル化高誘電率結合剤樹脂に対して0.1~100重量%の範囲内にするのが好ましい。

【0010】このような、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有させるシアノエチル化高誘電率結合剤樹脂としては、シアノエチル化プルラン、シアノエチル化セルロース、シアノエチル化ヒドロキシセルロース、シアノエチル化サッカロース、シアノエチル化ポリビニルアルコール、シアノエチル化フェノキシ樹脂などが好適なものとして使用され、これらの官能基を含む誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂は、単独で使用される他、通常のシアノエチル化高誘電率結合剤樹脂、たとえば、シアノエチル化プルラン、シアノエチル化セルロース、シアノエチル化ヒドロキシセルロース、シアノエチル化サッカロース、シアノエチル化ポリビニルアルコール、シアノエチル化フェノキシ樹脂などの官能基を持たないものとも併用される。

【0011】このように、カルボン酸、カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、リン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂を、発光層および誘電層において使用する分散型EL素子の形成は、たとえば、図1に示すように透明導電性ガラス板1上のインジウムスズ酸化物などからなる透明電極2上に、蛍光体と前記の官能基を含有する誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂と有機溶剤とを混合分散して調製された発光塗料を塗布、乾燥して発光層3を形成し、次いで、チタン酸バリウムなどの高誘電率無機物と前記の官能基を含有する誘電率が10以上の高誘電率結合剤樹脂と有機溶剤とを混合分散して調製された誘電塗料を、発光層3上に塗布、乾燥して誘電層4を形成した後、さらにこの誘電層4上にアルミニウム等からなる背面電極5を形成し、これらをガラス板6とエポキシ樹脂などからなる封止剤7で封止して行われる。そして、図1に示すような分散型EL素子Aが形成される。なお、8は交流電源で、分散型EL素子Aは、透明電極2と背面電極5が交流電源8に接続されて駆動される。

【0012】ここで、透明電極2は、従来の分散型EL素子の透明電極と同様にして形成され、例えば、インジウムスズ酸化物、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、Auなどからなる透明電極2が、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法によって形成される。

【0013】また、発光層3で使用される蛍光体としては、たとえば、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnSSe}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdSSe}$ などからなる母材に、Cu、Cl、Br、Mnなどの1種または2種以上の元素を発

4

光中心として付活したものが好適なものとして使用され、さらに、誘電層4で使用される高誘電率無機化合物としては、たとえば、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、二酸化チタンなどが好ましく使用される。

【0014】また、誘電層4上に形成される背面電極5は、従来の分散型EL素子の背面電極と同様にして形成され、たとえば、Al、Au、Mo、Cr等の金属電極、さらに $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ などの金属酸化物電極が、真空蒸着法や抵抗加熱法によって形成される。

【0015】さらに、封止剤7としては、エポキシ樹脂、3フッ化塩化エチレンなどが使用される。

【0016】

【実施例】次に、この発明の実施例について説明する。  
実施例1

$\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、Clからなる蛍光体30重量部を、リン酸エステル化シアノエチル化プルラン10重量部およびジメチルホルムアミド100重量部とともに混合分散して発光塗料を調製し、この発光塗料を図1に示すように厚さ1.1mmの透明導電性ガラス板1上に形成したインジウムスズ酸化物からなる透明電極2上に塗布し、100℃で2時間乾燥して、厚さ50μmの発光層3を形成した。

【0017】次いで、チタン酸バリウム50重量部を、リン酸エステル化シアノエチル化プルラン10重量部およびジメチルホルムアミド100重量部とともに混合分散して誘電塗料を調製し、この誘電塗料を発光層3上に塗布し、100℃で4時間乾燥して厚さ20μmの誘電層4を形成した。

【0018】しかる後、この誘電層4上にアルミニウムを蒸着して、厚さ500nmのアルミニウムからなる背面電極5を形成し、これらをガラス板6とエポキシ樹脂などからなる封止剤7とで封止して、図1に示すような分散型EL素子Aを作製した。

【0019】また、アセトン50重量部とジメチルホルムアミド50重量部とを混合した混合溶液に、リン酸エステル化シアノエチル化プルラン30重量部を溶解してフィルム形成用塗料を調製し、これを厚さ1.1mmの透明導電性ガラス板上に形成したインジウムスズ酸化物からなる透明電極上に塗布し、110℃で6時間乾燥して、厚さ40μmのフィルムを形成した。

【0020】実施例2~6、比較例1および2  
実施例1における発光塗料、誘電塗料、フィルム形成用塗料の組成において、リン酸エステル化シアノエチル化プルランに代えて下記表1に示す高誘電率結合剤樹脂を同量使用した以外は、実施例1と同様にして分散型EL素子を作製し、フィルムを形成した。

【0021】

10

20

30

40

表1

	結 合 剤 樹 脂
実施例2	リン酸エステル化シアノエチル化セルロース
＃ 3	アクリル酸含有シアノエチル化ポリビニルアルコール
＃ 4	カルボン酸含有シアノエチル化プルラン
＃ 5	スルホン酸ナトリウム含有フェノキシ樹脂
＃ 6	スルホン酸ナトリウム含有サッカロース
比較例1	シアノエチル化プルラン
＃ 2	シアノエチル化エチルセルロース

【0022】各実施例および比較例で得られた分散型EL素子の駆動前と、透明電極2と背面電極5を交流電源8に接続し、100V、400Hzのパルス波で、20℃、60%RHの条件下に1000時間駆動後の、発光層3と透明電極2間および誘電層4と背面電極5間の剥離の有無を調べた。また、各実施例および比較例で得ら

れたフィルムに、1mm四方の100個の切れ目を基盤目状に入れ、この上から接着テープを密着させた後、引き剥がす動作を5回繰り返し行って、剥離されずに残った切れ目の数を測定し、基盤目テストを行った。下記表2はその結果である。

【0023】  
表2

	剥離の有無		基盤目テスト
	駆動前	駆動後	
実施例1	無	無	100
＃ 2	無	無	100
＃ 3	無	無	100
＃ 4	無	無	100
＃ 5	無	無	100
＃ 6	無	無	100
比較例1	有	無	40
＃ 2	無	有	50

【0024】

【発明の効果】上記表2から明らかなように、この発明で得られた分散型EL素子（実施例1～6）は、従来の分散型EL素子（比較例1および2）に比し、いずれも駆動前後における発光層と透明電極間および誘電層と背面電極の剥離がなく、また、基盤目テストが良好で基盤目状にしたフィルムの剥離もなく、このことからこの発明で得られる高誘電率結合剤樹脂は接着性に優れ、また、この高誘電率結合剤樹脂を用いて得られるこの発明の分散型EL素子は、発光層および誘電層の透明電極および背面電極に対する接着性が良好で、耐久性に優れてい※

※ることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の高誘電率結合剤樹脂を使用して得られる分散型EL素子の一実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明導電性ガラス板
- 2 透明電極
- 3 発光層
- 4 誘電層
- 5 背面電極
- A 分散型EL素子

(5)

特開平6-172665

【図1】

